

短蒴的化学成分*

张可倪 伟 陈昌祥⁺ 刘一丹⁺⁺

(中国科学院昆明植物研究所植物化学开放实验室, 昆明 650204)

摘要 从短蒴 (*Piper mullesua* D. Don.) 地上部分甲醇粗提取物中分离得到 7 个化合物, 经波谱分析鉴定为: β -谷甾醇 (1), retrofractamide A (2), chingchengenamide A (3), nectandrin B (4), (-) - nectandrin A (5), galgravin (6)。其中木脂素 (4)、(5) 系首次由胡椒属植物中分得。

关键词 短蒴, 木脂素, 酰胺

分类号 Q 946

Chemical Constituents of *Piper mullesua*

ZHANG Ke NI Wei CHEN Chang - Xiang⁺ LIU Yi - Dan⁺⁺

(Laboratory of Phytochemistry, Kunming Institute of Botany, The Chinese Academy of Sciences, Kunming 650204)

Abstracts Seven compounds were isolated from *Piper mullesua* D. Don. Six of them were identified by spectra data to be: β -sitosterol (1), retrofractamide A (2), chingchengen - amide A (3), nectandrin B (4), (-) - nectandrin A (5), galgravin (6). It is the first time that compound (4) and (5) were isolated from the genus *Piper*.

Key words *Piper mullesua*, Lignans, Amides

短蒴 (*P. mullesua* D. Don.) 系胡椒科植物。全株药用, 有舒筋活络, 散瘀消肿, 止血止痛之功效, 治风湿性关节炎, 对骨折、跌打损伤也有疗效。(中国科学院中国植物志编辑委员会编, 1982), 其化学成分未见报道。为寻找具抗 PAF 活性的木脂素类成分, 我们对短蒴进行了化学成分的分离与鉴定, 6 个化合物中有 3 个是木脂素。

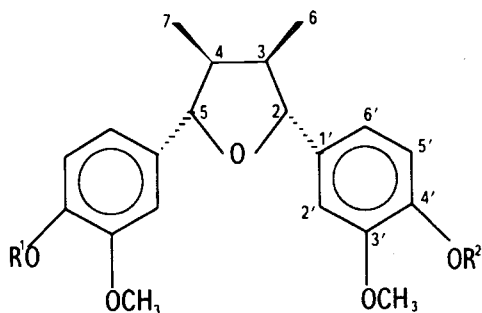
实验部分

熔点用显微熔点仪测定 (XRC-1, 四川大学科仪厂), 温度未校正; IR 光谱用 Perkin - Elmer 577 分光光度仪测定, UV 光谱使用日本岛津 UV - 210A 仪测定, FAB - MS 使用 VC Auto - Spec 3000 质谱仪测定; EI - MS 使用 Finnegan - 4510 质谱仪测定; ¹H NMR 和 ¹³C NMR 使用 Bruker AM - 400 超导核磁共振仪测定, 以 TMS 为内标, CDCl₃ 为溶剂; 高压液相色谱采用 (BUCHI 681) 半制备型; 硅胶 (200 ~ 300 目) 及硅胶 G, 硅胶 H 系青岛海洋化工厂生产; 显色剂 8% 硫酸乙醇液; 溶剂系统: 1. 石油醚 - 丙酮 (a. 6:1; b. 4:1) 2. 石油醚 - 乙酸乙酯 (a. 5:1; b. 4:1; c. 3:1; d. 2:1); 3. CH₃OH - H₂O (a. 9:1; b. 7:3) . (均为体积比)。

* 中科院昆明植物研究所植物化学开放实验室资助

+ 通讯联系人 ++ 云南中医学院 96 届中药系毕业实习生

1997 - 09 - 03 收稿, 1998 - 01 - 07 接受发表



(4) $R^1=R^2=H$, nectandrin B

(5) $R^1=H$, $R^2=CH_3$, (-)-nectandrin A

(6) $R^1=R^2=CH_3$, galgravin

样品采自云南西双版纳, 经本所分类室闵天禄教授鉴定为短蒴 (*Piper mullesua* D. Don.)。

干燥的短蒴地上部分样品 1.3 kg, 甲醇热回流 3 次。以此浸膏溶于水, $CHCl_3$ 萃取 3 次, 得此部分 23 g, 得率近 2%, $CHCl_3$ 部分经硅胶柱层析, 石油醚-乙酸乙酯梯度洗脱, 分为 5 个部分。得到化合物 (1) 40 mg (得率 0.0003%); 化合物 (2) 10 mg (得率 0.001%); 化合物 (3) 20 mg (得率 0.02%); 化合物 (4) 10 mg (得率 0.001%); 化合物 (5) 10 mg (得率 0.001%); 化合物 (6): 200 mg (得率 0.015%)。

化合物 (1): 无色针晶, TLC, MS 与标准品一致。

化合物 (2): 无色晶体, mp 136~137°C, EIMS (m/e), 327 (M^+), 161 (100), 135, 131, 115, 103, 77. 1H NMR (δ , ppm, $CDCl_3$): 0.90 (6H, d, $J=6.68$ H-r), 1.78 (1H, m, H- β), 2.29 (4H, m, H-6, H-7), 3.14 (2H, t, $J=6.48$ Hz, H- α), 5.53 (1H, brs. N-H), 5.57 (1H, d, $J=15$ Hz, H-2), 5.91 (2H, s, -O-CHO $_2^-$), 6.00-6.85 (7H, m), 7.17 (1H, dd, $J=10.2, 14.9$, H-3) IR ν_{max}^{KBr} (cm^{-1}) 3350, 1680, 1605, 1580, 1282, 1045. $UV_{\lambda_{max}^{CHCl_3}}$ (nm): 264, 302. 上述数据与文献 (Kiuchi *et al*, 1988) 基本一致。

化合物 (3): 无色晶体, 物理常数, 波谱数据与文献 (Ding *et al*, 1991) 一致。

化合物 (4): 无色油状, EIMS (m/e): 334 (M^+) 192 (100), 177, 145. 波谱数据与文献 (张可等, 1997) 相符合。TCL 对照 R_f 值一致。

化合物 (5): 无色油状物。 $[\alpha]_D^{25} = -28$ ($CHCl_3$). EIMS (m/e) 358 (M^+). ^{13}C NMR 149.13 (C-3'); 148.62 (C-4'); 146.55 (C-3''); 145.15 (C-4''); 135.01 (C-1'); 134.21 (C-1''); 119.30 (C-6''); 118.64 (C-6'); 114.17 (C-5''); 111.28 (C-5); 110.11 (C-2'); 109.28 (C-2''); 87.34 (C-5); 87.24 (C-2); 55.99 (OCH_3), 55.87 ($OCH_3 \times 2$); 44.32 (C-3, 4); 12.90 (C-6, 7)。波谱数据与文献 (Shimomura *et al*, 1988) 一致。

化合物 (6): 氯仿中无色针状, mp 124~125°C IR ν_{max}^{KBr} (cm^{-1}) 4020, 2990, 1610, 1595, 1535, 1295, 1057. $UV_{\lambda_{max}^{CHCl_3}}$ (nm) 242, 280.5, 283.5. 1H NMR (δ , ppm, $CDCl_3$): 1.01 (6H, d, $J=6.56$, H-9), 2.31 (2H, m, H-8), 3.85 (12H, s, OCH_3), 4.49 (2H, d, $J=6.36$, H-7), 6.83 (2H, d $J=1.82$, H-5), 6.95 (2H, dd, $J=1.84, 8.1$) EIMS (m/e) 372 (M), 206 (100), 191, 175, 151.2, H-6); 6.97 (2H, d, $J=1.84$, H-5). ^{13}C NMR (δ , ppm, $CDCl_3$): 12.8 (C-9), 44.3 (C-8), 55.8 和 55.9 (OCH_3), 87.2 (C-7), 109.9 (C-2), 111.1 (C-5), 118.5 (C-6), 134.9 (C-1), 148.5 (C-4), 149.0 (C-3)。并与文献 (陈泽乃等, 1993) 基本一致。

致谢 秦润保先生协助 HPLC 制备, 本室仪器组测定波谱数据。闵天禄研究员鉴定植物。

参 考 文 献

张可, 陈昌祥, 陈德芳, 1997. 樟叶胡椒的化学成分. 云南植物研究, **19** (2): 211 ~ 212

陈泽乃, 俞培忠, 徐佩娟, 1993. 海风藤中抗血小板活化因子成分 2, 5 - 二芳基四氢呋喃型木脂体的研究. 中国中药杂志, **18** (5): 292

Ding Z H, Sing J K, Chin Z L *et al* , 1991. Amides from *Asarum chingchengense*. *Phytochemistry* , **30** (11): 3797

Kiuchi F, Nakamura N, Tsuda Y *et al* , 1988. Studies on crude drugs effective on visceral larva migrans, IV. isolation and identification of larvicidal principles in *Piper*. *Chim Pharm Bull* , **36** (7): 2452

Shimomura H, Sashida Y, Oohara M, 1988. Ligands from *Machilus thunbergii*. *Phytochemistry* , **27** (2): 634